

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 64-066216

(43) Date of publication of application : 13.03.1989

(51) Int.Cl. C08F 32/04
C08F 4/64

(21) Application number : 63-194721 (71) Applicant : HOECHST AG

(22) Date of filing : 05.08.1988 (72) Inventor : KAMINSKY WALTER
SPIEHL REGINA

(30) Priority

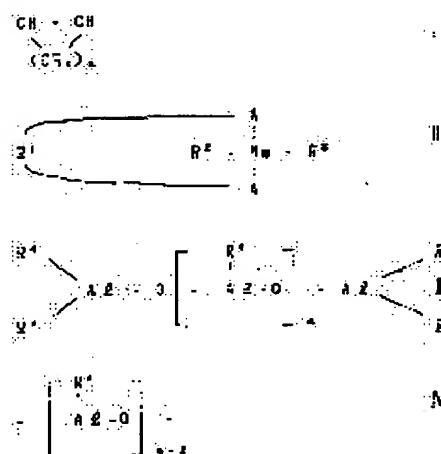
Priority number : 87 3726325 Priority date : 07.08.1987 Priority country : DE

(54) OLEFIN POLYMER AND MANUFACTURE THEREOF

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide the above polymer, highly solvent resistant and of highly isotactic crystallinity, by polymerizing cycloolefin and 1-olefin, etc., in the presence of a catalyst which comprises stereo-rigid chiral metallocene compound and aluminoxane.

CONSTITUTION: The above polymer is provided by polymerizing in the state of solution, suspension or in gas phase in the temperature of -60 to +150° C, and the atmospheric pressure of 0.5 to 64 bar in the presence of catalyst composed of the substance expressed by formula I, the polymerization made between the substance expressed by formula I, that is 80-100% by weight of cycloolefin and 0 to 20% by weight of 2-28C 1-olefin or 4-28C diolefin (n denotes integer from 2 to 10) and Metallocene compound expressed by formula II (Me is transition metal of group IV b-VI b or Periodic Table of elements; A, mononuclear or polynuclear asymmetrical hydrocarbon group; R1, 1-4C alkylene; and R2 and R3, halogen and 1-4C alkyl, respectively) as well as the linear substance expressed by formula III (R4 is 1-6C alkyl; and m, integer from 2 to 40) and/or aluminoxane composed of cyclic substance.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

⑫ 公開特許公報 (A)

昭64-66216

⑬ Int. Cl. 1

C 08 F 32/04
4/64

識別記号

M F G
M J S

庁内整理番号

8620-4J
8319-4J

⑭ 公開 昭和64年(1989)3月13日

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全6頁)

⑮ 発明の名称 オレフィン重合体の製造方法

⑯ 特願 昭63-194721

⑯ 出願 昭63(1988)8月5日

優先権主張 ⑯ 1987年8月7日 ⑯ 西ドイツ (DE) ⑯ P3726325.0

⑰ 発明者 ウアルター・カミンス ドイツ連邦共和国、ビンネンベルク、ブツシュ ウエーキー 52

⑰ 発明者 レギナ・シユピール ドイツ連邦共和国、ハムブルク76、ゼンタ ストラーセ、30

⑯ 出願人 ヘキスト・アクチエン ドイツ連邦共和国、フランクフルト・アム・マイン (番地
ゲゼルシヤフト なし)

⑯ 代理人 弁理士 江崎 光好 外1名

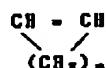
明細書

1. 発明の名称 オレフィン重合体の製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 80~100 重量% (単量体の全重量を基準とする)

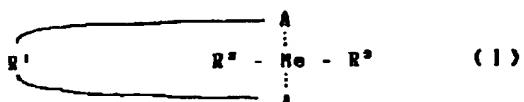
の式



〔式中、nは2~10の数である〕

で表されるシクロオレフィンおよび

0~20 重量% (単量体の全重量を基準とする) の
炭素原子数 2~28 の 1-オレフィンまたは炭素原
子数 4~28 のジオレフィンを溶液状態、懸濁状
態または気相において -60~150 °C の温度、0.
5~64 bar の圧力のもとで、遷移金属化合物と
アルミノキサンとより成る触媒の存在下に重合
することによってオレフィン重合体を製造する
に当たって、重合を、遷移金属化合物が式 (I)



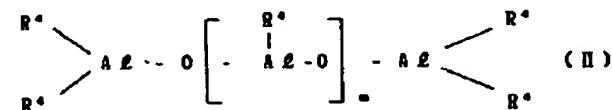
(式中、Moは元素の周期律表の IVb ~ VIb 族の
遷移金属であり、

Aは単核- または多核の非対称炭化水素基で
あり、

Rは炭素原子数 1~4 のアルキレン基を意味
しそして

R¹およびR²は互いに同じでも異なっていても
よく、ハロゲン原子または炭素原子数 1~6
のアルキル基を意味しする。)

で表されるメタロセン化合物でありそしてアル
ミノキサンが式 (II)



で表される線状の種類および/または式 (III)



で表される環状の種類であり、その際式 (II)
および (III) 中、R⁴は炭素原子数 1~6 のアル
キル基を意味しそして nは 2~40 の整数である

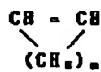
ことを特徴とする、上記オレフィン重合体の製造方法。

- 2) 環状オレフィンとしてシクロヘプテンおよび／またはシクロヘプテンを用いる請求項1に記載の方法。
- 3) 共重合性単量体として炭素原子数1~10の1-オレフィンを用いる請求項1に記載の方法。
- 4) メタロセン化合物がジルコニウムの化合物である請求項1に記載の方法。
- 5) メタロセン化合物がエチレン(ビスインデン)・ジルコニウム・ジクロライドである請求項1に記載の方法。
- 6) 重合温度が-20℃~80℃である請求項1に記載の方法。
- 7) シクロヘプテン繰り返し単位より成る結晶質のアイソタクチックのポリシクロヘプテン。
- 8) シクロオレフィン繰り返し単位を含有する1-オレフィン共重合体。

3. 発明の詳細な説明

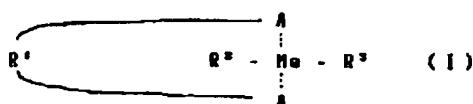
本発明は、シクロオレフィンの環を開環しな

本発明者は、触媒として立体剛性の対掌性メタロセン化合物をアルミノキサンと一緒に用いた場合にこの課題が解決できることを見出した。従って本発明は、80~100重量%(単量体の全重量を基準とする)の式



(式中、nは2~10の数である)

で表されるシクロオレフィンおよび0~20重量%(単量体の全重量を基準とする)の炭素原子数2~28の1-オレフィンまたは炭素原子数4~28のジオレフィンを溶液状態、懸濁状態または気相において-60~150℃の温度、0.5~64barの圧力のもとで、遷移金属化合物とアルミノキサンにより成る触媒の存在下に重合することによってオレフィン重合体を製造するに当たって、重合を、遷移金属化合物が式(1)



いシクロオレフィンの單一、または共重合体の製造方法に関する。

シクロオレフィンが種々のチグラー、ナッタ触媒によって重合し得ることは公知である。しかしその際、多くの場合には開環が生じる。更に高アイソタクチックのポリシクロオレフィンは得られない。

更に、ジルコニウムのビス-シクロヘプタジエニル化合物およびアルミノキサンを基礎とする触媒をプロピレンの重合の際に用いた場合にアタクチックの重合体しか得られないことも公知である(米国特許第4,542,199号明細書参照)。

また、可溶性で立体剛性の対掌性ジルコニウム化合物によって高アイソタクチック-ポリアプロピレンが製造できる(ヨーロッパ特許出願公開第185,918号公報参照)。

本発明の課題は、環状オレフィンを他の環状オレフィンと一緒にでも環を保持したままアイソタクチックの状態で重合できる重合方法を見出すことである。

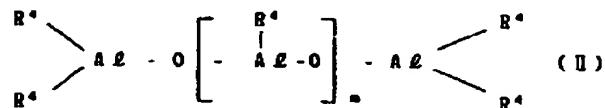
(式中、Moは元素の周期律表のIVb~Vb族の遷移金属であり、

Aは単核-または多核の非対称炭化水素基であり、

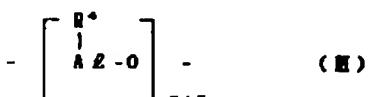
R¹は炭素原子数1~4のアルキレン基を意味しそして

R²およびR³は互に同じでも異なっていてもよく、ハロゲン原子または炭素原子数1~6のアルキル基を意味しする。)

で表されるメタロセン化合物でありそしてアルミノキサンが式(II)



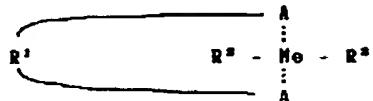
で表される線状の種類および/または式(III)



で表される環状の種類であり、その際式(II)および(III)中、R⁴は炭素原子数1~6のアルキル基を意味しそしてnは2~40の整数である

ことを特徴とする、上記オレフィン重合体の製造方法に関する。

メタロセン化合物の式 (I)



中、Moは元素の周期律表の第VIb、第VbまたはVIIbの族の遷移金属、例えばチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、タンタル、クロム、モリブデン、タングステンである。殊にチタンおよびジルコニウム、特にジルコニウムが有利である。

Aは単核- または多核の非対掌性炭化水素残基例えばインデニル- または未置換のまたは置換されたシクロペントジエン配位子またはベンゼン配位子またはシクロオクタテトラエン配位子、特にインデニル- または置換シクロペントジエン配位子であり、

R¹は炭素原子数1~4、殊に炭素原子数2のアルキレン残基であり、

アルミノサンは種々の方法で製造することができる。

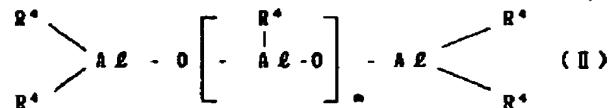
かかる方法の一つでは、細かく粉砕した硫酸銅五水和物をトルエンに懸濁させ、ガラス製フラスコにおいて不活性ガス雰囲気にて約-20℃で、4個のAl原子当たり約1molのCu₂(SO₄)₂·5H₂Oを使用する程の量のアルミニウム- トリアルキルと混合する。アルカンの放出下にゆっくり加水分解した後に、反応混合物を室温で24~48時間放置し、その際に場合によっては冷却しなければならない。その結果、温度は30℃を超えない。次いでトルエンに溶解したアルミノキサンから硫酸銅を留去し、次にトルエンを減圧下に留去する。

更にアルミノキサンは、-20~100℃の温度で不活性の脂肪族- または芳香族溶剤、特にヘブタンまたはトルエンに溶解したアルミニウム- トリアルキル、殊にアルミニウム- トリアルキルを結晶水含有のアルミニウム塩、特に硫酸アルミニウムと反応させた場合に得られる。こ

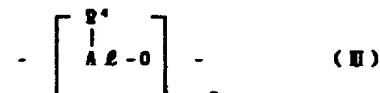
R²およびR³は互いに同じでも異なっていてもよく、ハロゲン原子または炭素原子数1~6のアルキル基、特に塩素原子を意味する。

特にラセミ体が有利であるが、エチレン- ピス-(インデニル)-ジルコニウム- ジクロライドまたはエチレン- ピス-(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)-ジルコニウムジクロライドのR- またはS-型も有利である。

本発明に従う触媒の第二の成分は式 (II)



で表される線状の種類および/または式 (III)



で表される環状の種類である。これらの式中、R⁴は炭素原子数1~6のアルキル基、特にメチル基、エチル基またはイソブチル基、特にメチル基を意味し、そしてnは2~40、殊に10~20の整数を意味する。

の場合溶剤と用いたアルミニウムアルキルとの容量比は1:1~50:1、特に5:1であり、アルカンの放出によってコントロールされ得る反応時間は1~200時間、特に10~40時間である。

結晶水含有アルミニウム塩の内、沢山の結晶水を含有するものを用いるのが有利である。特に、硫酸アルミニウム水和物、なかでも1モルのAl₂(SO₄)₃当たりに16あるいは18モルの特に結晶水高含有量のAl₂(SO₄)₃·18H₂OおよびAl₂(SO₄)₃·16H₂Oが有利である。

本発明で用いる触媒は、式



[式中、nは2~10、特に3、5、6、特に3の数である。]

で表されるシクロオレフィンの单一- および共重合体を用いる。例えば、シクロブテン、シクロペントン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、特にシクロペントン、シクロヘプテン、シクロオクテン、特にシクロペント

ンがある。上記のシクロオレフィンは単独でまたは混合状態でまたは選一的に重合することができる。

共重合性单量体としては炭素原子数 2~28、殊に 2~10、特に 2~6 の1-オレフィンまたは炭素原子数 4~28、殊に 4~12 のジオレフィンを用いる。例えばエチレン、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1、ブタジエン-1,4、ノルボルナジエンがある。特にエチレン、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、特にエチレンおよびプロピレンを1-オレフィンとしてそしてブタジエンをジオレフィンとして用いるのが有利である。

シクロオレフィンを、单量体の全量を基準として80~100、殊に90~100 モル% そして線状共重合性单量体を、单量体の全量を基準として 0~20、殊に 0~10 モル% 用いる。

重合はチグラー低圧法で慣用される不活性の溶剤中、例えば脂肪族- または脂環式炭化水素

溶剤あるいは 1 dm³ の反応器容積当たりアルミニウム含有量に関して $10^{-4} \sim 10^{-1}$ モル、殊に $10^{-3} \sim 2 \cdot 10^{-2}$ モルの濃度で使用する。原則として更に高濃度でも可能である。

公知の従来技術に比較して本発明の方法は、特に有利に用いられるジルコニウム化合物が希釈された溶液状態で非常に熱安定性があるので、80℃までの温度でも用いることができるに特徴がある。

共重合体を製造する場合には、シクロオレフィンと用いた1-オレフィンとのモル比の変更は広い範囲で行うことができる。重合温度、触媒成分の濃度および用いるモル比の選択によって共重合性单量体の構成比は殆ど任意に制御できる。重合温度の低下はシクロオレフィンの組み入れ率の増加に繋がっている。

生じる共重合体の平均分子量は触媒濃度の変更または温度の変更によって公知のように変えられることがある。存在する单量体の比に分子量が殆ど完全に無関係であることは特に注目される。

中で実施する。かかる溶剤としては例えばブタン、ベンタン、ヘキサン、ヘプタン、イソオクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンが挙げられる。更に、酸素、硫黄化合物および湿気が注意深く除かれているベンジン留分あるいは水素化ジーゼル油留分を利用できる。更に重合性单量体も溶剤としてまたは懸濁剤として使用することができる。重合体の分子量は公知のように制御できる。この目的には水素を用いるのが有利である。

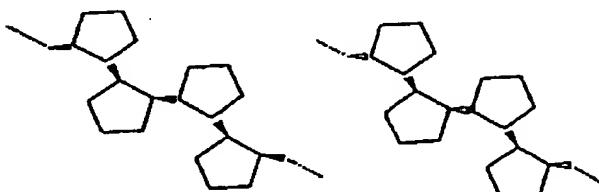
重合は公知の様に懸濁状態でまたは気相で連続的にまたは不連続的に一- または多段階で -60~150℃、殊に-20~80℃で実施する。圧力は 0.5~64bar である。工業的に特に興味の持たれる 5~64bar の圧力範囲での重合が特に有利である。

この場合メタロセン化合物は、1 dm³ の溶剤あるいは 1 dm³ の反応器容積当たり遷移金属に関して $10^{-3} \sim 10^{-1}$ モル、殊に $10^{-4} \sim 10^{-3}$ モルの濃度で使用する。アルミノキサンは、1 dm³ の

ことである。

共重合体の多分散性 M_w/M_n は 2.9~6.0(4.5) の間の値で極めて狭いが、この触媒系を用いて製造されるポリエチレンおよびポリプロピレンの分子量分布 $M_w/M_n = 2$ と明らかに相違している。これによって、射出成形に特に適している重合体性質像がえられる。

本発明の方法によって、单量体の環が完全に保持されたままでありそして固体 IR- および IR-スペクトル分析並びに X-線回折分析によって以下の構造が推定できる高アイソタクチックの单一重合体が一度に製造される:



驚くべきことに、この单一重合体は 250℃ 以上の分解温度の上にあるポリオレフィンにとっ

て驚く程高い融点に特徴がある。公知の触媒を用いて製造される非晶質のポリベンテナマーと反対に、特にアイソタクチックのポリシクロベンテンは異常に狭いX-線回折スペクトルバンドに特徴がありそしてそれ故に高い結晶性を有している。この重合体はあらゆる通常の溶剤に対して高い抵抗を示す。

以下に本発明を実施例によって更に詳細に説明する。

実施例 1

メチルアルミノキサンの製造:

44.3g の $\text{Al}_2\text{(SO}_4\text{)}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.56 mol; 1 molの H_2O に相当する) を 250 cm^3 のトルエンに懸濁させ、 50 cm^3 のトリメチルアルミニウム (0.52 mol) と混合しそして20℃で反応させる。30時間の反応時間の後に約 0.9 mol のメタノールを放出する。次いでこの溶液から固体の硫酸アルミニウムを留去する。トルエンをストリッピング処理した後に19.7g のメチルアルミノキサンが得られる。收率は理論値の63% である。

ベンゼン中での冰点降下法で 1170 の平均分子量が測定される。平均オリゴマー度は約16である。

実施例 2

エチレン- ビス(インデニル) ジルコニウム- ジクロライドの製造:

この製造は、Journal of Organometallic Chemistry, 232 (1982) 第233 ~247 頁に記載されているように行う。

実施例 3

アルゴンが満たされた 250 cm^3 の丸底フラスコに、アルゴンが向流する状態で、 100 cm^3 のシクロベンテン、200mgのアルミノキサンおよび 5 cm^3 のrac-エチレン-(ビスインデニル)-ジルコニウムジクロライド溶液を導入する。ジルコニウム濃度は 10^{-4} mol/dm^3 である。フラスコを、サーモスタットでコントロールされた水浴中で30℃に保持し、その際90時間の反応時間の後に 13.6g の非常に微細に分散した白色粉末が得られる。デバイ- シェラー X- 線回折法に

より写真が試料の高い結晶性を示している。粘度数は $30 \text{ cm}^3/\text{g}$ と測定される。DSC-測定は、生成物が分解温度以下で溶融しないが、130℃で不可逆的な転化が生じることを示している。單一重合体の密度は 1.104 g/cm^3 (傾斜カラムにおいて23℃において) である。CP-MAS- 固体-NMR- スペクトルから、シクロベンテン単位のシス- 並びにトランス- 結合が存在していることが判る。

実施例 4

実施例 3と同様に実施するが、この実施例では 50 cm^3 のシクロヘプテンおよび $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ のジルコニウム濃度を用いる点で相違する。19時間の反応時間の後に 8.9g の非常に細かい白色粉末が得られる。得られるこのポリシクロベンテンは、その性質が実施例 3に記載したポリシクロヘプテンに実質的に等しい。

実施例 5

真空状態で加熱され、数回洗浄されそしてサーモスタットで -30 ℃に保持された 1l のガラ

ス製オートクレーブに、向流状態のアルゴン流中で 150 cm^3 のトルエン、 100 cm^3 のシクロベンテンおよび 300mg のアルミノキサンを充填する。エチレンを 2bar の圧力で圧入しそして飽和するまで待つ。エチレンとシクロベンテンとのモル比は 1:15.3 である。次いで、トルエンに溶解した 1 cm^3 のrac-エチレン-(ビスインデニル)-ジルコニウムジクロライド溶液を、圧力平衡弁を通して添加して、反応溶液の濃度を $7.4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}(\text{Zr})/\text{dm}^3$ とする。重合が直ちに反応混合物を濁らせながら開始する。45分の反応期間の後に、過剰圧を放圧しそして反応混合物をエタノールで失活させる。触媒残渣を HCl 溶液と一緒に攪拌することによって除き、重合体を吸引濾過し、洗浄し、次いで重量が一定になるまで 60℃で乾燥する。白色の粉末状のエチレン- シクロベンテン共重合体の收量は 11.4g である。これは 19200g の重合体 / モル比 (Zr) - サの活性に相当する。粘度測定によって確かめられた分子量 (M_w) は 104000 g/mol でありそして

GPC-測定では 3.5 の M_w/M_n 値が得られる。
¹³C-NMR-スペクトによって測定されるシクロオレフィンの組み入れ率は共重合体中シクロペンテン 4 モル% の値が得られる。融点は 106.5 ℃ である。

実施例 6

重合を実施例 5 と同様に実施する。その際、最初に導入するモル比を一定にする為に、-10 ℃ の温度、 6.4×10^{-4} mol(Zr)/dm³ の Zr 濃度および 1.25 bar の圧力で実施する点だけが相違する。150 分の反応時間の後に 3.5 g の共重合体が得られる。 M_w は 223000 g/mol であり、共重合体中のシクロペンテンの組み入れ率は 6.1 % であり、融点は 88.1 ℃ でありそして M_w/M_n 値は 3.7 である。

実施例 7

重合を実施例 5 と同様に実施するが、 4.0×10^{-4} mol/dm³ のジルコニウム濃度およびエチレンとシクロペンテンとの 1:11.7 のモル比である点だけを相違させる。14100 g の共重合体/mol

(Zr)・秒の活性のもとで 45 分の反応時間の後に、24.5 g の湿った状態で膨潤している滴下可能な生成物であるが、乾燥状態では白色の弾力性のあるシクロペンテン含有量 18 モル% の重合体が得られる。¹³C-NMR-スペクトはランダムに分布した共重合性単量体のシグナルの他に共重合体中のシクロペンテンセグメントのシグナルを示す。その比は約 70:30 モル% である。分子量は 20000 の値を有しそして分子量分布は 3.5 の M_w/M_n 値である。

実施例 8

実施例 5 と同様に実施するが、 1.5×10^{-4} mol/dm³ のジルコニウム濃度およびエチレンとシクロペンテンとの 1:10.8 のモル比にて実施する。収量は、1750 g (共重合体)/ mol(Zr)・秒の活性のもとで 27.0 g である。分子量は 20000 の値を有し、組み入れ率は 28 モル% でありそして分子量分布は 3.6 の M_w/M_n 値である。

実施例 9

重合を実施例 5 と同様に実施する。しかしシ

クロオレフィンとしてシクロヘプテンを使用し、その触媒濃度は 2160 g (共重合体)/ mol(Zr)・秒の活性を得る為に、 7.4×10^{-4} mol(Zr)/dm³ に増加させる。収量は、45 分の重合時間の後に 8.7 g である。シクロヘプテンの組み入れ率は実施例 3 におけるシクロペンテンの場合よりも 3.0 モル% 少ない。分子量は 21000 と測定される。

実施例 10

重合を実施例 5 と同様に実施する。しかしシクロオレフィンとしてシクロオクテンを使用する点だけを相違させる。 3.7×10^{-4} mol(Zr)/dm³ の触媒濃度のもとで 1500 g (共重合体)/ mol(Zr)・秒の活性にて 14.7 g の収量が得られる。組み入れ率は 1.2 モル% で、平均分子量は 2000 である。共重合体の融点が 118.2 ℃ に低下する。

代理人 江崎光好

代理人 江崎光史